

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-119693  
(43)Date of publication of application : 06.06.1986

(51)Int.Cl.

C25D 5/10

(21)Application number : 59-240089

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 14.11.1984

(72)Inventor : UCHIDA JUNICHI  
SHIBUYA ATSUYOSHI  
TSUDA TETSUAKI

## (54) LAMINATED PLATE STEEL SHEET

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled steel sheet having superior corrosion resistance by forming laminated plating consisting of Al plating as an upper layer and Zn alloy plating as an under layer on at least one side of a steel sheet so as to prevent effectively the rising of the upper Al layer and the formation of red rust.

CONSTITUTION: Two-layered plating consisting of Al plating as an upper layer and Zn plating as an under layer is formed on at least one side of a steel sheet by hot dipping, thermal spraying or other method to obtain a double-plated steel sheet having superior corrosion resistance. The preferred amount of the upper Al layer stuck is about 0.1W50g/m<sup>2</sup>. The under Zn alloy layer is made of an alloy which has higher electric potential than pure Zn and functions as a sacrificial anode to prevent the corrosion of the steel sheet, e.g., An-Fe, Zn-Ni, Zn-Co or Zn-Al, and the preferred amount of the An alloy layer stuck is about 1W100g/m<sup>2</sup>.

## ⑰ 公開特許公報 (A)

昭61-119693

⑤Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 25 D 5/10識別記号  
7325-4K

④公開 昭和61年(1986)6月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 積層メッキ鋼板

⑥特 願 昭59-240089

⑦出 願 昭59(1984)11月14日

⑧発明者 内田 淳一 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑨発明者 渋谷 敦義 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑩発明者 津田 哲明 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社鹿島製鉄所内

⑪出願人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑫代理人 弁理士 生形 元重 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

積層メッキ鋼板

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも片面に二層メッキ層を有する鋼板であつて、その上層がAlメッキ、下層がZn系合金メッキであることを特徴とする積層メッキ鋼板。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

この発明は、耐食性にすぐれた積層メッキ鋼板に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

Alメッキ鋼板は、浴融金属浸漬、浴射、真空蒸着、クラッド、非水溶媒または浴融塩を用いる電気メッキ等の各種の方法で作られるが、メッキ自体が極めて安定し強い耐食性を有しているものである。

ところがその反面、Alメッキの表面が酸素を酸化膜で被われるために鋼板に対して十分な電気化学的な犠牲防食機能を有していない。このこと

は、Alメッキ皮膜にキズ等の欠陥部が存在するかまたは薄メッキ等皮膜が不完全であつて鉄地の露出があるような場合、該露出部で鉄の腐食による赤錆の発生を十分に防止できない結果につながる。

このAlメッキの弱点を補う方法として、下層をZnメッキ、上層をAlメッキの積層メッキとする方法が提案されているが、この方法はZnの鋼板に対する犠牲防食性能が大きすぎるため、過防食となつて下層のZnメッキが極めて速い速度で溶出して空洞化し上層のAlメッキ層が浮き上る等の不都合な現象が避け難いといいう問題があり、実用上満足のゆくものではない。

## &lt;発明の目的&gt;

本発明はAlメッキ皮膜本来の特徴を生かしつつもその弱点としての耐赤錆性を大幅に向上せしめ得る積層メッキ構造を提案しようとするものである。

## &lt;発明の構成&gt;

本発明者らは、Znより電位が貴でありしかも

## 特開昭61-119693(2)

犠牲防食機能を有するZn-Fe, Zn-Ni等のZn系合金に層自し、前記Znの代りにAlメッキの下層としてこれらのZn系合金メッキを用いることを考へ、その組合せの横層メッキ鋼板を試作し、テストしてみた。その結果、Zn系合金メッキを下層に配することによりその適正な犠牲防食性能によつて過防食が改善されて上層Alメッキ層の浮き上りが効果的に抑えられ、しかも赤錆についても有効に防止することが可能であることが判明した。

そして、それのみならずAlメッキとZn系合金メッキの横層による防食効果は、当初予想したそれぞれ単層の防食効果を単に加算して得られる水準より遥かに大きな効果を示すものであるという新しい事実が明らかとなつた。これについては、明確な理由を十分に解明するに至つていなかい、Al皮膜とZn系合金皮膜との相性等の関係で極めて大きな相乗効果が得られ、防食性の大巾向上が達せられるものと考えられる。

すなわち本発明は、少なくとも片面に二層メッキ

100 g/m<sup>2</sup>が好ましい。この理由は1 g/m<sup>2</sup>未満では、基板に対する被覆が不完全で二層の効果が得られず、また100 g/m<sup>2</sup>を超えると、加工性に悪影響を及ぼす。

なお、Zn系合金としては例えばZn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Al等の合金であり、純Znより電位が貴であり、かつ鋼板に対する犠牲防食機能を有するものである。前記各Zn系合金の組成は、Zn-Fe合金はFeが5~40%, Zn-Ni合金はNiが5~30%, Zn-Co合金はCoが5~30%, Zn-Al合金はAlが5~50%の範囲のものが好適である。またこれらのメッキ方法としては、溶融金属浸漬、浴射、真空蒸着、クラッド、電気メッキ等の方法が可能である。

なお、本発明に基づく上記横層鋼板は、常に鋼板の両面に対し適用しなければならないというものではなく、片面についてのみこの構造を適用し他側の面は裸面のままとする、あるいは異なる構造のメッキ面とする、というような形で実施するも何等差し支えない。こうした実施の形態もすべて、

キ層を有する鋼板であつて、その上層がAlメッキ、下層がZn系合金メッキであることを特徴とする横層メッキ鋼板を要旨とする。

本発明鋼板はこのように耐食性に優めてすぐれた横層メッキ鋼板であるので、メッキ皮膜を可及的に薄くして加工性、成型性を目指す薄メッキ鋼板としての利用が可能で、この点に著しい有用性がある。

以下、本発明鋼板を詳細に説明する。

上層のAlメッキ皮膜のメッキ付着量は0.1~50 g/m<sup>2</sup>が好ましい。この理由は0.1 g/m<sup>2</sup>未満では下層に対する被覆が不完全で二層の効果が得られず、また50 g/m<sup>2</sup>を超えると加工性に悪影響を及ぼす。またAlメッキの方法としては、真空蒸着、非水浴媒または浴融塩を用いる電気メッキの方法等によつて行う。なおAl皮膜の光沢性、密着性を改良するためにAl皮膜中に0.1~2.0 wt %のPb, Sn, Mnを含有せしめることも可能である。

下層のZn系合金メッキのメッキ付着量は1~

本発明横層鋼板の範囲に含まれるものである。

### <発明の効果>

以下実施例を掲げて本発明の効果を説明する。

### 実施例 1

0.8 mm厚×70 mm巾×100 mm長の鋼板を表面清浄処理した後、下記により二層メッキを行い各種の供試鋼板を得た。

下層：Zn-Fe合金メッキ

ZnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を浴成分とする水溶液合金メッキ浴を用いて、皮膜中のFe含有量2.0 wt %、付着量2.0 g/m<sup>2</sup>, 4.0 g/m<sup>2</sup>の2種類の電気メッキを行つた。

上層：Alメッキ

AlCl<sub>3</sub> : NaCl = 6.5 : 3.5 (モル比)の混合塩を180℃に加熱保持した浴融塩を用いて、上記合金メッキ鋼板にAlメッキ付着量を0~20 g/m<sup>2</sup>の範囲(付着量0 g/m<sup>2</sup>はAlメッキなしの例)で種々に変えて電気メッキを行つた。

また、比較のためAlメッキのみの鋼板および上層がAlメッキで下層が電気Znメッキ(使用浴

：ZnSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浴、付着量2.0 g/m<sup>2</sup>、4.0 g/m<sup>2</sup>）の二層メッキ鋼も製造した。

上記各供試鋼板に対してJISに基づく塩水噴霧試験により赤銹発生日数を調査して耐食性の評価を行つた。結果を第1図に示す。第1図は試験結果としての、上層のAlメッキ付着量と塩水噴霧試験赤銹発生日数との関係を示すグラフであり、Zn-Fe合金下層でそのメッキ付着量が4.0 g/m<sup>2</sup>の場合を曲線P、同じくメッキ付着量2.0 g/m<sup>2</sup>の場合を曲線Q、純Zn下層でそのメッキ付着量が4.0 g/m<sup>2</sup>の場合を曲線R、同じくメッキ付着量2.0 g/m<sup>2</sup>の場合を曲線S、Alメッキ単独の場合を曲線Uでそれぞれ示している。

図において、Alメッキ単独の曲線Uに対し、下層メッキをもつ場合の曲線P、Q、R、Sは何れも耐食性の向上が認められるが、とくに本発明例としてのP、Qは各々下層メッキ付着量で対応するR、S（下層純Zn）に較べても更に相当高い耐食性を示しており、本発明メッキ鋼板が赤銹発生防止に著しい効果を発揮することが判る。

第 1 表

上層 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	0	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	
下層 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	4.0	1日	3日	28日	40日	55日	92日	150日
	8.0	2日	5日	36日	55日	70日	105日	180日

第1表に見る通り、下層単独の比較例は赤銹発生日数が1～2日であるのに対し、AlとZn-Fe合金の二層メッキの本発明例は、上層の付着量が5.0 g/m<sup>2</sup>で下層付着量が4.0 g/m<sup>2</sup>の場合は赤銹発生日数が150日、また同じ上層に下層付着量が8.0 g/m<sup>2</sup>の場合は180日という極めてすぐれた性能を示した。

## 実施例3

実施例1と同様の鋼板に下記により二層メッキを行い各板の供試鋼板を得た。

下層：Zn-Ni合金メッキ

ZnSO<sub>4</sub>、NiSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を浴成分とする水浴液

## 実施例2

実施例1と同様の鋼板に下記により二層メッキを行い各種の供試鋼板を得た。

下層：Zn-Fe合金メッキ

浴融金属浸漬によりZnメッキ（付着量4.0 g/m<sup>2</sup>、8.0 g/m<sup>2</sup>）を行つた後、熱拡散により皮膜中のFe含有量が1.5 wt%となるようNi合金化処理して、2種類のZn-Fe合金メッキを行つた。

上層：Alメッキ

上記各合金メッキ鋼板を300℃に加熱し、これらに1×10<sup>-5</sup> Torrにおいて真空蒸着法によりメッキ付着量を0～5 g/m<sup>2</sup>の範囲（メッキ付着量0 g/m<sup>2</sup>はAlメッキなし）で種々に変えてAlメッキを行つた。

上記各供試鋼板に対して実施例1と同様に塩水噴霧試験を行い、赤銹発生日数を調査した。結果を第1表に示す。

合金メッキ浴を用いて、皮膜中のNi含有量15 wt%、付着量2 g/m<sup>2</sup>、5 g/m<sup>2</sup>、10 g/m<sup>2</sup>の3種類の電気メッキを行つた。

上層：Alメッキ

AlCl<sub>3</sub>：NaCl<sub>3</sub>：KCl = 6.0：2.5：1.5（モル比）の混合塩を180℃に加熱保持した浴融塩にPbCl<sub>2</sub>を加え、皮膜中のPb含有量 = 0.5 wt%として、上記合金メッキ鋼板および裸のままの鋼板（下層付着量0 g/m<sup>2</sup>）にAlメッキ付着量を0～10.0 g/m<sup>2</sup>の範囲（付着量0 g/m<sup>2</sup>はAlメッキなし）で種々に変えて電気メッキを行つた。

上記各供試鋼板に対して実施例1と同様に塩水噴霧試験を行い、赤銹発生日数を調査した。結果を第2表に示す。

第 2 表

下層 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	0	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
0	—	<1日	<1日	<1日	<1日	2日	3日
2	1日	2日	5日	8日	15日	32日	65日
5	2日	4日	11日	16日	35日	60日	90日
10	3日	5日	18日	20日	48日	72日	140日

第2表に見る通り、AlまたはZn-Ni合金メッキのそれぞれ単独の場合赤錆発生日数が<1日～3日程度であつたものが、本発明例の二層として付着量を増加すると赤錆発生日数は急激に増大し、薄メッキである下層5g/m<sup>2</sup>、上層10g/m<sup>2</sup>において90日、また同じく下層10g/m<sup>2</sup>、上層10g/m<sup>2</sup>において140日にも達し、本発明鋼板が薄メッキにおいて極めてすぐれた耐食性を発揮するものであることが確認された。

以上の説明から明らかかなように、本発明の積層メッキ鋼板は、下層にZn系合金メッキ、上層に

Alメッキを配したことにより、それら両者の相乗効果により著しく良好な耐食性を確保したものであり、特に加工性、成型性を目指した薄メッキ鋼板としての実用性が著しく高いものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、下層Zn-Fe合金上層Alの二層、下層Zn上層Alの二層、Alのみの各種のメッキ鋼板におけるAl付着量と塗水噴霧試験赤錆発生日数との関係を示したグラフである。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 井理士 生形元重

代理人 井理士 吉田正二

第1図

